19 RÉPUBLIQUE FRANÇAISE

### INSTITUT NATIONAL DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE

**PARIS** 

11 Nº de publication :

2 764 237

(à n'utiliser que pour les commandes de reproduction)

21 Nº d'enregistrement national :

97 06894

51) Int Cl6: **B 41 M 3/06**, D 06 H 1/02, B 44 F 1/00 // G 09 F 3/02

(12)

## **DEMANDE DE BREVET D'INVENTION**

**A1** 

- 22 Date de dépôt : 04.06.97.
- 30 Priorité :

- Demandeur(s): SANGLAR SICAP SOCIETE ANO-NYME — FR.
- Date de mise à la disposition du public de la demande : 11.12.98 Bulletin 98/50.
- Liste des documents cités dans le rapport de recherche préliminaire : Se reporter à la fin du présent fascicule
- Références à d'autres documents nationaux apparentés :

(73) Titulaire(s) :

(72) Inventeur(s): GOUJON ROBERT.

Mandataire(s): BOUJU DERAMBURE BUGNION SA.

9 PROCEDE DE MARQUAGE AZURANT D'ARTICLES TEXTILES ET CUIRS TRAITES.

(57) Procédé de marquage d'articles finis ou semi-finis en textile, textiles enduits, cuirs traités ou autres matières analogues, caractérisé en ce qu'il comporte une étape d'incorporation, dans un vernis ou une encre, d'un agent de marquage azurant, fluorescent sous lumière ultraviolette et sensiblement indécelable en lumière naturelle ou sous lumière comportant des longueurs d'onde supérieures à 400 mm.



L'invention se rapporte au domaine technique du marquage des articles textiles, des textiles enduits, des cuirs traités et produits analogues.

Ce marquage peut avoir pour objet de permettre la certification, lorsque le produit marqué est éclairé avec une lumière de type particulier, de l'authenticité du produit.

Ce marquage permet ainsi, notamment, d'identifier les contrefaçons ou les copies illicites d'un produit originel.

15

10

5

Ce marquage est en effet sensiblement, voire totalement invisible et indécelable lorsque le produit marqué est observé en lumière du jour.

20 L'invention se rapporte plus précisément à un procédé de marquage mettant en oeuvre un agent azurant.

L'azurage, ou bleutage, est un procédé connu dans l'art antérieur.

- Il consiste classiquement au traitement de certaines substances telles que papier par des colorants bleus (outremer, indigo, bleu de Prusse).
- 30 Traditionnellement, l'azurage a pour objet d'obtenir un aspect bleuté sur un produit, destiné à masquer une teinte naturelle grise ou jaunâtre peu agréable.

i

L'azurant utilisé est en général un agent de blanchiment par voie optique essentiellement constitué d'un produit blanc doté d'une fluorescence bleue.

Depuis les années 1950 environ, il est connu qu'un effet de blanc peut être obtenu sur des fibres textiles par fixation sur ces fibres, suivant des procédés analogues à ceux de la teinture, d'un agent d'azurage optique, cet agent incolore ayant la propriété d'être fluorescent et dré-émettre de la lumière entre les zones bleues et violettes du spectre visible, cette dernière s'ajoutant à la lumière naturellement réfléchie par le textile.

Les documents présentés ci-dessous se rapportent également à l'art antérieur.

Le document FR-2 635 486 décrit un procédé de réalisation d'un marquage invisible ou d'un effet décoratif inattendu sur un emballage ou similaire, ainsi qu'une étiquette ou manchon décoratif permettant d'obtenir ce résultat.

Ce document décrit l'impression d'un emballage, au moyen d'une résine synthétique solubilisée dans un solvant et comprenant un produit azurant optique, réalisée de telle sorte qu'elle ne puisse être visible qu'en soumettant l'emballage à des rayonnements ultra-violets.

Le document FR-2 552 023 décrit un procédé pour réaliser un document original non reproductible avec les appareils de photocopie usuels, ainsi que des supports graphiques pour la mise en oeuvre de ce procédé et les documents réalisés suivant ce procédé.

5

10

15

20

Selon ce procédé, on établit le document sur un support pratiquement dépourvu d'azurant optique en formant sur ce support les éléments graphiques de ce document avec une encre se confondant avec la coloration du support à la lumière solaire ainsi que sous les éclairages des sources de lumière usuelles des appareils de photocopie, mais émettant une fluorescence visible sous un rayonnement ultra-violet.

Le document FR-2 263 042 décrit la fabrication d'une couche formée par enduction qui contient un azurant fluorescent optique.

Le dépôt d'un agent de marquage incluant un azurant optique sur des articles textiles, des textiles enduits, des cuirs traités et produits assimilés pose de nombreux problèmes qui n'ont pas à ce jour été présentés ou résolus dans l'art antérieur.

L'invention vise donc à révéler un procédé de marquage en finition des articles textiles, des textiles enduits, des cuirs traités ou produits équivalents, ce procédé assurant que le marquage n'est pas ou est peu visible en lumière du jour ou en lumière traditionnelle (tel que néons ou équivalents), mais se révèle sous lumière de longueur d'onde particulière, comprise entre de l'ordre de 315 nm à de l'ordre de 400 nm.

A cette fin, l'invention se rapporte à un procédé

de marquage de tels articles comportant une étape
d'incorporation, dans un vernis ou une encre, d'un agent de
marquage azurant, fluorescent sous lumière ultra-violette
et sensiblement indécelable en lumière naturelle ou sous

5

lumière comportant des longueurs d'onde supérieures à 400 nm.

Dans un mode de réalisation, l'encre ou le vernis est formé à base de résine vinylique, ou à base de résine acrylique ou à base de polyuréthanne dissoute dans des solvants cétoniques et l'agent de marquage est du benzoxazol 2, 2'-(2,5-thiophéndiyl)-bis 5-(1,1 dyméthyléthyle).

10

5

L'article à marquer peut être réalisé en un matériau choisi parmi le groupe comprenant les polyesters, les mélanges polyesters coton, le coton, les polyamides, les cuirs traités au polyuréthanne, les textiles enduits.

15

Le procédé peut comprendre une étape de vernissage ou laquage assurant l'application de l'agent de marquage.

Dans un mode de réalisation, l'application de l'encre contenant l'azurant est réalisé par topage.

Dans un mode de réalisation, le procédé comprend une étape d'impression permettant l'application de l'agent de marquage selon un motif prédéterminé sur l'article fini ou semi-fini à marquer.

Le vernissage ou laquage, l'impression ou le topage peut être réalisé par héliogravure ou tout autre procédé équivalent.

30

25

Le procédé peut comprendre une étape d'application d'un agent extincteur d'azurant optique permettant de supprimer les effets d'azurage optique sur au moins une zone déterminée de l'article fini ou semi-fini à marquer.

Le marquage peut être réalisé sur l'endroit ou l'envers de l'article fini ou semi-fini en textile, textile enduit, cuir traité ou autre matière analogue.

5

D'autres objets et avantages de l'invention apparaîtront plus clairement au cours de la description suivante de modes de réalisation.

Le procédé de marquage selon l'invention met en oeuvre un vernis ou une encre comprenant un agent de marquage azurant.

De façon préférentielle, le vernis ou l'encre est à base solvant.

A titre d'exemple, le vernis peut avoir la composition suivante :

- 60 g de rowacryl 3070 de la société ROWA ;
- 20 42 g de solution matante ;
  - 82 g de méthyl-éthyl-cétone.

La solution matante ayant la composition suivante :

- 80 g de rowacryl 3070 ;
- 80 g de méthyl-éthyl-cétone ;
- 27 g de gazyl 35M de la société OMYA.

Dans la suite du texte, cette composition sera désignée par les termes V31.

30

25

L'azurant optique peut être par exemple du benzoxazole 2, 2'-(2,5-thiophéndiyl)-bis 5-(1,1 diméthyléthyle), tel que l'azurant optique Optiblanc (marque déposée), de la société 3V SIGMA.

A titre d'exemple, une concentration d'azurant optique de 0,01 à 0,4 % en masse par rapport à la masse humide de vernis ou d'encre utilisée (extrait sec de 20 ± 5 %) permet d'obtenir un bon marquage.

Ce dosage correspond à 0,05 % à 2 % environ d'azurant par rapport à la masse sèche de vernis ou d'encre.

10

20

5

D'autres produits azurants optiques tels que l'Uvitex de la société CIBA peuvent être utilisés.

Si la concentration d'azurant optique est supérieure à 2 % environ en masse par rapport à la masse sèche de vernis ou d'encre, la nuance de l'échantillon à marquer risque d'être modifiée, même sous lumière du jour.

Le dépôt de l'agent de marquage peut être réalisé sur l'endroit ou l'envers de l'article par un principe de :

- vernissage ou laquage (couverture complète de la surface de l'article) ;
- topage (couverture du sommet de grain uniquement);
- 25 impression (réalisation d'un motif sur l'article).

Le dépôt de l'agent de marquage peut se faire selon la technique de l'héliogravure ou toutes autres techniques d'impression ou de laquage utilisées sur les articles textiles, les textiles enduits, les cuirs traités ou produits équivalents.

La technique de vernissage ou laquage par héliogravure permet de déposer une très faible quantité (environ 4 à 5 g sec par mètre carré) de vernis ou de laque permettant de donner à la surface un aspect particulier :

- un toucher adaptable à la demande ;
- un aspect brillant ou mat ;
- une bonne résistance à l'abrasion.

Les vernis, laques ou encres utilisés sont alors en général soit des mélanges de résines vinyliques, soit des mélanges de résines acryliques, soit des mélanges de résines polyuréthannes dissoutes dans des solvants cétoniques.

- Selon la technique de l'héliogravure, un cylindre contenant de nombreuses alvéoles en surface (10 à 60 alvéoles par centimètre, par exemple) est immergé dans un bac encrier contenant le vernis.
- Ce vernis pénètre dans les alvéoles et l'excès de vernis est enlevé par une racle qui est placée contre le cylindre.

Un cylindre caoutchouc, appelé cylindre presseur,
vient appuyer le produit sur le cylindre maître contenant
les alvéoles, afin que le vernis se dépose sur celui-ci.

Le produit vernis est ensuite séché par passage dans un four tunnel, par exemple.

D'autres techniques telles que la tampographie, la technique du cadre rotatif, le transfer roll peuvent être utilisées suivant le type d'article à marquer.

30

Les articles textiles en lin, soie, polyester, polyester coton, coton, polyamide, les textiles enduits, les cuirs traités au polyuréthane peuvent faire l'objet d'un marquage selon le procédé présenté ci-dessus.

5

10

15

Le cas échéant, des traitements physico-chimiques particuliers peuvent être réalisés sur les articles en textile, ces traitements ayant pour but de supprimer localement des effets d'azurage optique sur les articles à marquer.

Un absorbant ultra-violet peut être, par exemple, déposé sur l'article à marquer avant l'application du vernis comportant l'azurant optique, des traitements chimiques ultérieurs assurant la fixation de l'absorbant ultra-violet sur le substrat textile ou équivalent.

i

#### REVENDICATIONS

- 1. Procédé de marquage d'articles finis ou semifinis en textile, textiles enduits, cuirs traités ou autres matières analogues, caractérisé en ce qu'il comporte une étape d'incorporation, dans un vernis ou une encre, d'un agent de marquage azurant, fluorescent sous lumière ultraviolette et sensiblement indécelable en lumière naturelle ou sous lumière comportant des longueurs d'onde supérieures à 400 nm.
- 2. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que l'encre ou le vernis est un mélange de résine vinylique, acrylique ou polyuréthanne dissoute dans des solvants cétoniques.
- 3. Procédé selon la revendication 1 ou 2, caractérisé en ce que l'agent de marquage azurant est du benzoxazol 2, 2'-(2,5-thiophéndiyl)-bis 5-(1,1 dyméthyléthyle).
- 4. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 3, caractérisé en ce que l'article à marquer est réalisé en un matériau choisi parmi le groupe comprenant les polyesters, les mélanges polyesters coton, le coton, les polyamides, les cuirs traités au polyuréthanne, les cuirs traités, les textiles enduits.
- 5. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 4, caractérisé en ce que la concentration d'azurant optique est comprise entre 0,05 et 2 % en masse par rapport à la masse sèche de vernis ou d'encre.

5

10

15

20

i

6. Procédé selon l'une quelconque des revendications l à 5, caractérisé en ce qu'il comprend une étape de vernissage ou laquage assurant l'application de l'agent de marquage.

5

7. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 5, caractérisé en ce que l'application du vernis, de l'encre contenant l'azurant est réalisé par topage.

10

8. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 5, caractérisé en ce qu'il comprend une étape d'impression permettant l'application de l'agent de marquage selon un motif prédéterminé sur l'article fini ou semi-fini à marquer.

15

30

9. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 5, caractérisé en ce que le vernissage, le laquage, le topage ou l'impression est réalisé par héliogravure.

10. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 9, caractérisé en ce qu'il comprend une étape d'application d'un agent extincteur d'azurant optique permettant de supprimer les effets d'azurage optique sur au moins une zone déterminée de l'article fini ou semi-fini à marquer.

- 11. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 10, caractérisé en ce que le marquage est réalisé sur l'endroit de l'article fini ou semi-fini, c'est-à-dire sur la surface visible de celui-ci.
- 12. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 10, caractérisé en ce que le marquage est réalisé sur l'envers de l'article fini ou semi-fini.

# REPUBLIQUE FRANÇAISE

# INSTITUT NATIONAL de la PROPRIETE INDUSTRIELLE

## RAPPORT DE RECHERCHE PRELIMINAIRE

N° d'enregistrement national

:

établi sur la base des dernières revendications déposées avant le commencement de la recherche

FA 545639 FR 9706894

DOCU	MENTS CONSIDERES COMME PERTINEN	Revendication concernées de la demand	
atégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes	examnée	
x	US 5 149 138 A (ZEMSKY MICHAEL D)	1,3-5, 11,12	
	* abrégé * * colonne 2, ligne 61 - colonne 3,  * colonne 3, ligne 47 - ligne 64 * * colonne 4, ligne 47 - ligne 60 *	ligne 2	
	* colonne 6, ligne 61 - ligne 66 *	1,4,5	.8.
X	DATABASE WPI Section Ch, Week 8927 Derwent Publications Ltd., London, Class A23, AN 89-197132 XP002054543 & JP 01 135 683 A (AGENCY OF IND SC TECHNOLOGY), 29 mai 1989 * abrégé *	GB;   11,12	
х	DE 28 22 316 A (JEIKNER)	1,4,5 11,12	
A	* le document en entier *	2	RECHERCHES (Int.CL.6)
X	US 4 548 609 A (SCHOENE ALFRED)	1,4,5	B41M
	* le document en entier *		
x	US 4 567 064 A (WOESTE JOSEF)	1,4,1	11,
	* le document en entier *		
A	WO 96 31565 A (DAY GLO COLOR CORP) * page 2, ligne 14 - ligne 32 *	1-12	
Date d'achévement de la recherche 4 février 1998			Blas, V
5		u de la la ba	se de l'invention
₿ Y:	particulièrement pertinent à lui seul particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie D restrinent à l'encontre d'au moins une revendication	document de brevet béné à la date de dépât et qui n de dépât ou qu'à une date ; cité dans la demande cité pour d'autres raisons	notant d'une date alla metre. la été publié qu'à cette date postérieure.
0 0 0	ou arrière-plan technologique général : divulgation non-écrite & & document intercalaire	; membre de la même fam	ille, document correspondant